

(51)

Int. Cl.:

H 01 m

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

(52)

Deutsche Kl.: 21 b, 14/01

M230-EP

BEST AVAILABLE COPY

(10)

(11)

(21)

(22)

(43)

Offenlegungsschrift 1806 803

Aktenzeichen: P 18 06 803.6

Anmeldetag: 2. November 1968

Offenlegungstag: 19. Juni 1969

Ausstellungspriorität: —

(30)

Unionspriorität

(32)

Datum: 2. November 1967

(33)

Land: V. St. v. Amerika

(31)

Aktenzeichen: 680245

(54)

Bezeichnung: Masse mit orientierten Bestandteilen für eine poröse Brennstoffelementelektrode

(61)

Zusatz zu: —

(62)

Ausscheidung aus: —

(71)

Anmelder: General Electric Company, Schenectady, N. Y. (V. St. A.)

Vertreter: Licht, Dipl.-Ing. M.; Schmidt, Dr. R.;
 Hansmann, Dipl.-Wirtsch.-Ing. A.; Herrmann, Dipl.-Phys. S.;
 Patentanwälte, 8000 München

(72)

Als Erfinder benannt: Spacil, Henry Stephen, Schenectady, N. Y. (V. St. A.)

Benachrichtigung gemäß Art. 7 § 1 Abs. 2 Nr. 1 d. Ges. v. 4. 9. 1967 (BGBl. I S. 960): —

DT 1806803

ORIGINAL INSPECTED

6. 69 909 825/1102

12/80

P A T E N T A N W Ä L T E

PATENTANWÄLTE LICHT, HANSMANN, HERRMANN
8 MÜNCHEN 2 · THERESIENSTRASSE 33

Dipl.-Ing. MARTIN LICHT

Dr. REINHOLD SCHMIDT

Dipl.-Wirtsch.-Ing. AXEL HANSMANN

Dipl.-Phys. SEBASTIAN HERRMANN

1806803

München, den 2. November 1968

Ihr Zeichen

Unser Zeichen

/Lil

GENERAL ELECTRIC COMPANY

Schenectady 5, N.Y.

River Road 1 / V. St. A.

Masse mit orientierten Bestandteilen für eine poröse Brennstoff-
elementelektrode

Die Erfindung betrifft eine Masse mit orientierten Bestandteilen für eine Elektroden-Elektrolytvorrichtung, wie beispielsweise ein Brennstoffelement. Solche Elektroden-Elektrolytvorrichtungen werden für elektrische Hochtemperatureinrichtungen verwendet.

Es sind Brennstoffelemente bekannt, die auf einer kontinuierlichen Basis einen Gleichstrom niederer Spannung erzeugen. Solche Brennstoffelemente sind in den US-Patenten 3 138 487 und 3 138 490 beschrieben und finden bei den verschiedensten Ver-

909825/1102

Patentanwälte Dipl.-Ing. Martin Licht, Dipl.-Wirtsch.-Ing. Axel Hansmann, Dipl.-Phys. Sebastian Herrmann
8 MÜNCHEN 2, THERESIENSTRASSE 33 · Telefon: 28 12 02 · Telegramm-Adresse: Lipatli / München
Bayer. Vereinsbank München, Zweigst. Oskar-von-Miller-Ring, Kto.-Nr. 882 495 · Postscheck-Konto: München Nr. 1633 97

Oppenauer Büro: PATENTANWALT DR. REINHOLD SCHMIDT

- 2 -

fahren der chemischen Industrie Verwendung, so beispielsweise bei der Herstellung von Aluminium und bei der Elektroraffination von Kupfer. Solche Brennstoffelemente können weiterhin bei Motoren verwendet werden, die mit Gleichstrom arbeiten.

Bei der Herstellung von Elektroden für Hochtemperaturbrennstoffelemente besteht schon seit langem die Notwendigkeit, eine poröse, haftfähige metallische Elektrode zu entwickeln, die während eines Betriebs bei hohen Temperaturen und über längere Zeiträume porös und haftfähig bleibt. Während des Betriebs eines Brennstoffelements erfolgt unter dem Einfluss hoher Temperaturen in solchen Elektroden eine Wanderung von Fehlstellen in atomarer Grösse. Dadurch wird eine temperaturabhängige Sinterung hervorgerufen, die seinerseits einen Zusammenbruch und eine Verdichtung der Metallteilchenanordnung, die für die poröse Natur der Elektroden verantwortlich ist, verursacht.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, eine Masse bzw. Mischung für Elektroden für Vorrichtungen mit porösen Elektroden und Zirkonoxydelektrolyten zu entwickeln, die dazu beitragen, dass die Elektrode bei hohen Temperaturen ihre Porosität beibehält und eine gute Haftfähigkeit eines Nickel-Zirkonoxydniederschlags an einem stabilisierten Zirkonoxydsubstrat erreicht wird.

Überraschenderweise konnte festgestellt werden, dass eine Versteifung der Metallphase und die Widerstandsfähigkeit der Metallphase gegen einen Zusammenbruch wesentlich verbessert

909825/1102

BAD ORIGINAL

wird, wenn während der Betriebsbedingungen die Viskosität der Metallphase erhöht wird. Anodenkonstruktionen, die einen solchen Mechanismus enthalten, verwenden eine Masse bzw. Mischung aus Metallteilchen aus Nickel und Kobalt und Teilchen aus stabilisiertem Zirkonoxyd. Die Metallteilchen sind gross im Vergleich zu den Zirkonoxydteilchen. Weiterhin stellen sie über 50 Volumprozent der Anode dar und stehen direkt mit den benachbarten Metallteilchen in Kontakt, lassen jedoch innerhalb der Anode dreidimensionale Pfade bzw. Hohlräume offen, wobei die kleineren Zirkonoxydteilchen in einer intimen Dispersion als eine diskontinuierliche Phase zwischen den Metallteilchen vorhanden sind.

Es konnte weiterhin festgestellt werden, dass mit Lithiumoxyd behandelte Nickel-Zirkonoxydmischungen (lithiated nickel oxide-zirconia mixtures) eine gute Haftfähigkeit an stabilisierten Zirkonoxydsubstraten zeigen, obgleich Nickeloxyd-Zirkonoxydmischungen, die den obigen Merkmalen entsprechen, nicht in zufriedenstellender Weise an stabilisierten Zirkonoxydsubstraten anhaften. Eine anschliessende Reduktion zwecks Herstellung von Nickel-Zirkonoxydmischungen stört nicht die Haftfähigkeit am Substrat. Jedoch ist bei der Verwendung von Kobalt kein Lithiumzusatz erforderlich, um eine zufriedenstellende und dauernde Haftfähigkeit zwischen einer Kobaltoxyd-Zirkonoxydmischung und dem stabilisierten Zirkonoxydsubstrat nach dem hierbeschriebenen Verfahren sicherzustellen.

909825/1102

BAD ORIGINAL

Die Erfindung betrifft eine Masse für eine poröse Elektrode für Elektroden-Elektrolytvorrichtungen, die bei Temperaturen über etwa 600°C betrieben werden und aus einer ersten Elektrodenschicht und einer zweiten Elektrodenschicht bestehen, ^{durch} die/eine Schicht stabilisierten Zirkonoxys getrennt sind und an dieser Schicht anhaften, die dadurch gekennzeichnet ist, dass die erste Elektrodenschicht als Hauptbestandteil ein Metallvolumen aus Nickel und Kobalt besitzt und der Rest im wesentlichen aus stabilisiertem Zirkonoxyd besteht, das Metall in der Form gesinterter Teilchen vorhanden ist, die als eine kontinuierliche Phase angeordnet sind mit dreidimensionalen Hohlräumen, die sich durch die erste Elektroden-schicht erstrecken, und das Zirkonoxyd in der ersten Elektrodenschicht als Teilchen vorhanden ist, die als eine diskontinuierliche Phase zwischen den Metallteilchen dispergiert ist, wodurch die erste Elektrodenschicht in der Lage ist, einen Zusammenbruch der dreidimensionalen Hohlräume durch ein temperaturabhängiges Sintern Widerstand zu leisten.

Die in einer porösen Elektrodenschicht enthaltene Masse bzw. Mischung nach der Erfindung enthält Nickel- oder Kobaltteilchen, die einen kontinuierlichen elektrischen Pfad bzw. Hohlraum in der porösen Schicht aufrechterhalten und kleine Teilchen aus stabilisiertem Zirkonoxyd, die als eine diskontinuierliche Phase vorhanden sind und an einem Substrat aus stabilisiertem Zirkonoxyd fest gebunden sind. Die strukturelle Wechselbeziehung der Teilchen in der porösen Schicht, in

909825/1102

der die Metallkomponente der Hauptbestandteil ist, ist verantwortlich für die Fähigkeit dieser besonderen Elektrodenkonstruktion während des Betriebs bei hohen Temperaturen über längere Zeiträume porös zu bleiben.

Die Masse bzw. Mischung nach der Erfindung lässt sich insbesondere bei elektrischen Hochtemperaturvorrichtungen verwenden, die bei Temperaturen über etwa 600°C bis zu etwa 1200°C verwendet werden, beispielsweise bei Brennstoffelementen, Sauerstoffsensoren und sauerstofferzeugenden Ausrüstungen. Bei solchen Vorrichtungen wird ein Elektrolyt aus stabilisiertem Zirkonoxyd verwendet, Elektroden wie Brennstoff- und Sauerstoffelektroden im Falle von Brennstoffelementen und elektrische Leitungen, die mit den entsprechenden Elektroden verbunden sind.

Die Erfindung wird in der folgenden Beschreibung anhand der beiliegenden Zeichnungen in einzelnen erläutert.

Fig. 1 ist eine Schnittansicht durch eine Vorrichtung, die die Masse nach der Erfindung enthält,

Fig. 2 ist eine Schnittansicht durch eine modifizierte Vorrichtung,

Fig. 3 ist eine Schnittansicht durch eine weitere modifizierte Vorrichtung,

909825/1102

Fig. 4 ist eine Schnittansicht durch ein Hochtemperaturbrennstoffelement, das die Masse nach der Erfindung enthält,

Fig. 5 ist eine Schnittansicht durch eine Anode, die Metallteilchen und Zirkonoxydteilchen enthält und in schematischer Weise die allgemeine Verteilung der Massenteilchen nach der Erfindung zeigt.

Die in Fig. 1 dargestellte Vorrichtung 10 besteht aus einem röhrenförmigen Teil 11 aus festem, stabilisiertem Zirkonoxyd und einer auf der äusseren Oberfläche anhaftenden porösen Schicht 12. Die Schicht 12 besteht im wesentlichen aus mehr als 50 Volumprozenten Kobalt- oder Nickelteilchen, die mit einem Restvolumen zusammengesintert sind, das aus einer innigen Dispersion aus sehr kleinen Teilchen stabilisierten Zirkonoxyds besteht, das als eine diskontinuierliche Phase vorhanden ist, die schematisch in Fig. 5 dargestellt ist. Diese Volumprozentangaben verstehen sich unter Ausschluss der Porositätsräume der Schicht, die insgesamt im Bereich von 5 bis 30 Volumprozent der Schicht liegen.

In Fig. 2 ist eine Vorrichtung dargestellt, die aus einem Behälter 13 besteht. Dieser Behälter 13 besitzt eine haftende poröse Schicht 14 auf der äusseren Oberfläche des stabilisierten Zirkonoxydsubstrats 15. Diese Schicht 14 besteht aus demselben Material wie die Schicht 12 nach Fig. 1.

909825/1102

- 7 -

UNREPRODUCIBLE BAD ORIGINAL

In Fig. 3 ist eine weitere Vorrichtung dargestellt, die die Masse nach der Erfindung verwendet. Diese Vorrichtung besteht aus einer Platte 16 aus stabilisiertem Zirkonoxyd und einer anhaftenden porösen Schicht 17 auf der Oberfläche der Platte 16. Die Schicht 17 besteht aus dem gleichen Material wie die Schicht 12 nach Fig. 1.

In Fig. 4 ist eine Einrichtung 18 dargestellt, die beispielsweise als ein Hochtemperaturbrennstoffelement verwendet werden kann. Die Einrichtung 18 enthält die Vorrichtung 10 nach Fig. 1, die aus einem hohlen röhrenförmigen Teil 11 aus festem, stabilisiertem Zirkonoxyd und einer porösen, metallgesinterten Zirkonoxydschicht 12 besteht, die oben als Elektrolyt und Anode beschrieben sind. Weiterhin ist eine Kathodenschicht 19 auf der inneren Oberfläche des Elektrolyts 12 angeordnet. Diese Kathodenschicht 19 kann beispielsweise aus mit Lithium behandeltem Nickeloxyd oder aus Zirkonoxyd-Silber bestehen. Es können selbstverständlich die verschiedensten Kathodenmaterialien und Kathodenkonstruktionen verwendet werden. Eine Röhre 20 umgibt die Anode 12, um eine ringförmige Kammer 21 zu bilden.

Die Anordnung der Elektroden 12 und 19 kann ausgetauscht werden, indem die poröse Anode 12 mit der inneren Oberfläche des Teils 11 und die Kathode 19 mit der äusseren Oberfläche des Teils 11 in Kontakt steht. Eine Drahtleitung 22 aus Nickel ist an der Anodenschicht 12 befestigt, während eine

909825/1102

Drahtleitung 23 aus irgendeinem oxydationswiderstandsfähigen Metall oder einer Legierung an der Kathode 19 befestigt ist. Die freien Enden der Leitungen 22 und 23 werden an eine elektrische Stromquelle angeschlossen, beispielsweise an einen elektrischen Motor. Die Röhre 24 soll molekularen Sauerstoff, der ein gasförmiges Oxydationsmittel enthält, der Kathode 19 aus einer hier nicht dargestellten Quelle zuführen. Als typische gasförmige Oxydationsmittel werden beispielsweise Luft oder Sauerstoff verwendet. Die Röhre 24 steht mit dem Volumen in Verbindung, das durch die Kathode 19 definiert wird. Eine Auslassleitung 25 steht mit dem entgegengesetzten Ende des gleichen Volumens in Verbindung. Ein Brennstoffgas, wie beispielsweise Wasserstoff oder Kohlenmonoxyd wird aus einer hier nicht dargestellten Brennstoffgasquelle in und durch die ringförmige Kammer 21 geführt, die durch die Röhre 20 und die poröse Anode 12 definiert ist. Das während des Betriebs des Brennstoffelements entstehende Material wird aus dem Ende der Kammer 21 entlüftet, nachdem es über der äusseren Oberfläche der porösen Anode 12 vorbeigegangen ist.

Festes stabilisiertes Zirkonoxyd ist eine Verbindung mit einer kubischen Kristallstruktur, die aus Zirkonoxyd besteht, dem Calciumoxyd, Magnesiumoxyd, Yttriumoxyd, Ytterbiumoxyd, oder eine Mischung aus seltenen Erden zugesetzt worden ist. Ein bevorzugter verwendeter Zirkonoxydteil, der beispielsweise als ein Elektrolyt verwendet wird, ist mit 11 Molekularprozenten Calciumoxyd stabilisiert. Andere stabilisierte Zirkonoxyde

909825/1102

die ebenfalls als feste Elektrolyten verwendet werden können, sind "Oxide Ceramics" beschrieben (Ryshkewitch, Academic Press, 1960, Seiten 354, 364 und 376).

Zirkonoxyd kann in bereits stabilisierter Form im Handel erworben werden oder in einem relativ reinen Zustand zwecks nachträglicher Stabilisation durch den Verbraucher (Umwandlung von monoklinischem Zirkonoxyd zu kubischem Zirkonoxyd). Typische Analysen vorstabilisierter und nichtstabilisierter Zirkonoxyde, die für die Herstellung der Massen nach der Erfindung verwendet werden, sind in der folgenden Tabelle angegeben:

<u>Vorstabilisiert</u>		<u>Nicht stabilisiert</u>	
ZrO ₂ *	93,94	ZrO ₂ *	99,08
SiO ₂	0,62	SiO ₂	0,18
Fe ₂ O ₃	0,10	CaO	0,22
TiO ₂	0,11	MgO	0,15
CaO	4,80	Fe ₂ O ₃	0,10
MgO	0,25	Al ₂ O ₃	0,16
Al ₂ O ₃	<u>0,18</u>	TiO ₂	<u>0,11</u>
	100,00		100,00

*Spuren von HfO₂

Es konnte festgestellt werden, dass eine mit Kobaltmetall oder Nickelmetall stabilisierte poröse Zirkonoxydschicht, wie sie

hier beschrieben wird, ein elektronischer Leiter ist, der ein sehr zufriedenstellendes Anodenmaterial ergibt, wenn sie über einem Substrat aus stabilisiertem Zirkonoxyd verwendet wird, das als Elektrolyt dient. Diese Materialien binden gut miteinander ab und vertragen sich sowohl elektrisch als auch mechanisch gut miteinander, ganz gleich, ob die dispergierte und stabilisierte Zirkonoxydphase in der Anode die gleiche ist wie der stabilisierte Zirkonoxydelektrolyt oder nicht. Dieser Elektrolyt und diese Elektrode stellen eine besonders vorteilhafte Elektroden-Elektrolytvorrichtung dar.

Bei der Herstellung der in den Fig. 1, 2 und 3 dargestellten Vorrichtungen kann der aus festem stabilisiertem Zirkonoxyd bestehende Teil direkt aus handelsüblichen vorstabilisierten Zirkonoxyden hergestellt werden oder aus nichtstabilisiertem Zirkonoxypulver, dem etwa 11 Molekularprozent Calciumoxyd zugesetzt werden oder ein anderes Stabilisierungsmittel. Das Material wird in einem hohlen röhrenförmigen Teil, einem Behälter oder einer flachen Platte geformt, wie sie beispielsweise in den Fig. 1, 2 und 3 dargestellt sind.

Bei einer bevorzugten Ausführungsform der Herstellung einer porösen Anodenschicht, die aus mehr als 50 Volumprozenten Nickelteilchen mit einem Restteil aus einer innigen Dispersion von stabilisiertem Zirkonoxyd als eine diskontinuierliche Phase besteht, werden zunächst Lithiumcarbonat und Nickel-

oxyd in Mengen vermischt, die 10 Atomprozent Lithium in der Metallspezies ergeben. Das Lithiumcarbonat und das Nickeloxyd werden in einem inerten Träger, wie beispielsweise Äthanol gemahlen. Die daraus entstandene Mischung wird dann 30 Minuten lang in Luft bei 1500°C getrocknet und calciniert. Das calcinierte Oxyd zeigt eine schwarze Farbe, die typisch ist für einen Metallüberschuss besitzenden, nichtstöchiometrischen Halbleiter, der auf Nickeloxyd basiert. Das entstandene Oxyd wird dann zerkleinert, gemahlen und durch ein Sieb mit einer Sieböffnung von 0,35 mm hindurchgegeben. Das entstandene lithidierte Nickeloxypulver wird mit einer wässrigen Aufschlämmung von stabilisiertem Zirkonoxyd des gleichen Typs wie der Zirkonoxydelektrolyt in einem Gewichtsverhältnis von 4 : 1 vermischt. Die Teilchengrösse dieses stabilisierten Zirkonoxyds sollte geringer sein als 10 Mikron, d.h. beträchtlich kleiner als die meisten der lithidierten Nickeloxydteilchen, die durch ein Sieb mit einer Sieböffnung von 0,35 mm hindurchgehen (etwa 45 Mikron). Die wässrige Aufschlämmung aus stabilisiertem Zirkonoxyd kann durch das sogenannte Gleit- bzw. Schlickervergiessen (slip casting) zur Herstellung der handelsüblichen Zirkonoxydkörper verwendet werden. Durch das Verhältnis von 4 : 1 erhält man ein Material, das aus 70 Volumprozent Nickel und der Rest aus feinem, gut dispergiertem Zirkonoxyd besteht. Das meiste Lithium wird vorher als LiCl abgetrieben und das Nickeloxyd wird zu Nickel reduziert. Die Viskosität der Aufschlämmung wird durch Veränderung des Wassergehalts eingestellt.

Die Aufschlammung wird dann auf der äusseren Oberfläche eines festen stabilisierten Zirkonoxydteils, wie beispielsweise dem hohlen röhrenförmigen Glied nach Fig. 1 aufgepinselt. Der röhrenförmige Teil aus festem stabilisiertem Zirkonoxyd mit der darauf aufgetragenen Aufschlammung wird dann durch Infrarotheizung getrocknet, um die Feuchtigkeit zu entfernen. Der Teil wird dann in Luft bei 1550°C 45 Minuten lang gebrannt, gekühlt und in Wasserstoff auf 1050°C wiedererhitzt und zwar über einen Zeitraum von etwa einer Stunde. Diese Behandlungsweise wird durchgeführt, um das lithidierte Nickeloxyd zu Nickel zu reduzieren. Der grösste Teil des Lithiums wird durch diese Behandlung abgetrieben und es bleibt eine Schicht zurück, die hauptsächlich aus Nickel besteht und die die dispergierte Zirkonoxydphase enthält.

Die anfängliche Erhitzung des Teils in Luft verursacht eine Bindung des lithidierten Nickeloxys mit dem stabilisierten Zirkonoxydelektrolyten. Durch Sinterung entsteht eine recht dichte feste Schicht, die eine innige Dispersion von Zirkonoxyd als eine diskontinuierliche Phase enthält. Das anschließende Erhitzen des Teils in Wasserstoff, bei dem Wasserdampf gebildet wird und abgetrieben wird, erzeugt eine Schicht aus porösem Nickel und einer geringen Menge aus Lithium, das eine innige Dispersion aus stabilisiertem Zirkonoxyd enthält. Die Porosität ergibt sich aus der volumetrischen Verkleinerung eines jeden individuellen Teilchens verbunden mit der Entfer-

nung von Sauerstoff durch den Wasserstoff. Die Wechselwirkung dieser Materialien nach der Sinterung ist in Fig. 5 dargestellt, in der die Metallteilchen 26 (Kobalt oder Nickel) als eine kontinuierliche Phase dargestellt sind in Verbindung mit dreidimensionalen offenen Hohlräumen, die durch die Masse der in Kontakt stehenden Teilchen 26, die sich von der Zwischenfläche 27 erstrecken, in Verbindung stehen, wobei die Metall-Zirkonoxyschicht mit dem Zirkonoxysubstrat mit der äusseren Oberfläche 28 verbunden ist. Die kleineren dispergierten und stabilisierten Zirkonoxypartikel 29 stehen nicht mehr miteinander in Kontakt und bleiben durch die grösseren Metallteilchen gefangen, die die Räume zwischen den Metallteilchen während eines Betriebs bei hohen Temperaturen aufrechterhalten.

Im Falle von Nickel ist die Metall-Zirkonoxyschicht an dem stabilisierten Zirkonoxysubstrat durch die Erzeugung einer "graduierten" Verdichtung (graded seal) von Nickeloxyd-Zirkonoxyd gebunden. Diese Verbindung bzw. Verdichtung scheint zu entstehen, wenn das lithidierte Nickeloxyd auf dem stabilisierten Zirkonoxypartikel erhitzt wird. Diese gradierte Verbindung bleibt als eine Übergangsschicht einer variierenden Zusammensetzung bestehen und erstreckt sich vom Zirkonoxysubstrat bis zu dem lithidierten Nickeloxyd oder später bis zu den Nickelteilchen.

Bei der Verwendung von Nickel- oder Kobalt ist die entstandene

poröse Metallschicht, die eine innige Dispersion von fein verteiltem stabilisiertem Zirkonoxyd enthält, elektronisch leitfähig und haftet gut an dem festen stabilisierten Zirkonoxydteil an. Auf die Halbleiterfähigkeit dieser Elektrodenkonstruktion kann kein Vertrauen gesetzt werden und die elektrischen Eigenschaften des Nickels werden in keiner Weise durch die Entfernung der Lithiumatome aus dem System während des Reduzierungsschrittes und/oder während des Betriebs berührt.

Das gleiche Verfahren kann bei der Herstellung der Zirkonoxydteile nach Fig. 2 und 3 verwendet werden. Entweder die innere oder die äussere Oberfläche des Behälters nach Fig. 2 oder der Platte nach Fig. 3 wird mit einer porösen Schicht aus Nickel oder Kobalt versehen, die stabilisiertes Zirkonoxyd enthält.

Entsprechend des oben angegebenen Verfahrens zur Herstellung einer porösen Elektroden^{und}schicht, die aus mehr als 50 Volumenprozenten Nickel/ aus einem Rest aus einer innigen Dispersion aus Zirkonoxydteilchen besteht, muss das Nickelmetall durch Reduktion von lithidiertem Nickeloxyd hergestellt werden. Wenn lithidiertes Nickeloxyd zu Nickelmetall reduziert wird entsprechend der beschriebenen Methode, ergibt die entstandene poröse Nickelschicht einen elektronischen Leiter. Wenn bei dem obigen Verfahren ähnliche Volumenprozentage von Nickelpulver und Zirkonoxyd vermischt werden und diese Mischung ge-

sintert wird, dann entsteht eine Schicht, die kein elektronischer Leiter ist. Dagegen braucht Kobalt bei der Bildung der Kobalt-Zirkonoxydschichten durch dieses allgemeine Verfahren nicht in den lithidierten Zustand übergeführt zu werden.

Durch die Verdichtung und Abbindung der anfänglichen Schicht an das Zirkonoxyd-Elektrolytsubstrat durch Sinterung wird eine Verfahrensstufe, bei der Druck angewendet werden muss, während der Sinterung eliminiert. Dies erleichtert die Bildung der Anodenschicht.

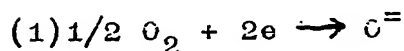
Ein ähnliches Verfahren kann für die Herstellung einer porösen Kobaltanode verwendet werden mit der Ausnahme, dass die Lithiumkomponente nicht benutzt zu werden braucht. Hierbei wird Kobaltoxyd in einer Grösse von 1 bis 10 Mikron in Luft bei etwa 1720°C etwa eine Stunde lang gesintert. Das entstandene Material wird zerkleinert und durch ein Sieb mit einer Sieböffnung von 0,35 mm hindurchgeführt. Die maximale Teilchengrösse des gesinterten Materials, das durch das Sieb hindurchgeht, liegt bei etwa 45 Mikron. Das gesiebte und gesinterte Kobaltoxyd wird mit einer wässrigen Aufschlämmung aus stabilisiertem Zirkonoxyd (mit einer Grösse von etwa 1 bis 2 Mikron) in einem Volumenverhältnis von 70 % - 30 % vermischt. Es wird eine geringe Menge Carbowachs zugefügt und die Aufschlämmung auf der Zirkonoxydelektrolytoberfläche aufgetragen. Die Schicht wird dann in einer leicht oxydierenden Atmosphäre

(Argon und 2 % CO_2) bei 1300° etwa eine Stunde lang gesintert und dann abgekühlt. Eine anschliessende Erhitzung in Wasserstoff bei 1050 bis 1200°C über einen Zeitraum von einer Stunde wandelt die Kobaltoxydteilchen in Kobaltteilchen um, und zwar in Kontakt mit den benachbarten Kobaltteilchen zwischen denen in einer diskontinuierlichen Phase Zirkonoxydteilchen dispergiert sind, die einen Zusammenbruch verhindern.

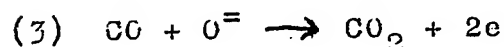
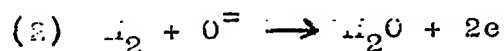
In Fig. 4 ist ein hohler röhrenförmiger Teil 11 aus festem stabilisiertem Zirkonoxyd mit einer darauf befindlichen porösen Schicht 12 dargestellt. Die poröse Schicht 12 besteht aus Nickel oder Kobalt, die eine innige Dispersion aus festem stabilisiertem Zirkonoxyd enthalten. Die Herstellung dieser Vorrichtung kann auch mit anderen Verfahren erreicht werden, beispielsweise ein Niederschlagen, durch Plasmaversprühung oder Flammensprühung zwecks Herstellung des ganzen Gegenstandes oder eines Teils davon. Der Elektroden-Elektrolytkörper kann mit anderen Elementen kombiniert werden, um das Brennstoffelement 18 zu ergeben. Eine Einlassleitung 24 steht mit dem Volumen in Verbindung, das durch die Kathode 19 definiert ist und liefert ein Oxydationsmittel wie beispielsweise Sauerstoff. Ein Brennstoffgas, wie beispielsweise Wasserstoff oder Kohlenmonoxyd, wird durch die Leitung bzw. Röhre 20 der Kammer 21 und der Anode 12 zugeführt. Die Oxydationsprodukte werden aus der Kammer 21 durch die Röhre 25 entfernt. Eine Nickelleitung 22 ist an der Anode 12 befestigt, während eine Leitung

23 aus einem oxydationswiderstandsfestem Material oder einer Legierung an der Kathode 19 befestigt ist. Die freien Enden dieser Leitungen sind mit einer hier nicht dargestellten Vorrichtung verbunden, die durch die Kraft angetrieben wird, die in dem Brennstoffelement 18 erzeugt wird.

Bei Betrieb der in Fig. 4 als Brennstoffelement dargestellten Vorrichtung 18 wird Wärme wie beispielsweise Abwärme von einer hier nicht dargestellten Quelle geliefert, um die Temperatur des Elektrolyten 11, der Anode 12 und der Kathode 19 auf eine Temperatur im Bereich von 800 bis 1200°C zu erhöhen. Die Kathode 19 wird dann mit Sauerstoff oder einer Sauerstoffquelle gesättigt, die durch die Einlassleitung 24 zugeführt werden können. An der Kathoden-Elektrolytzwischenfläche läuft folgende Reaktion ab:



Das Sauerstoffion bewegt sich durch den Elektrolyt 11 zu der Anoden-Elektrolytzwischenfläche 27 und kombiniert sich entweder mit Wasserstoff entsprechend der Reaktionsgleichung (2) oder mit Kohlenmonoxyd entsprechend der Reaktionsgleichung (3).



Die an der Anode 12 erzeugten Elektronen werden durch die Leitung 22 zu einer hier nicht gezeigten Vorrichtung geführt, um als elektrische Energie verwendet zu werden. Der Sauerstoff an der Kathode 19 kombiniert sich mit den Elektronen, die aus der Vorrichtung zurückgeführt werden. Der Wasserdampf oder das Kohlendioxyd, das an der Anode 12 erzeugt wird, wird durch die Auslassleitung 25 in die Atmosphäre abgelassen.

Mit den Massen bzw. Mischungen nach der Erfindung können besonders vorteilhaften Elektroden-Elektrolytvorrichtungen hergestellt werden. Diese besitzen ein festes stabilisiertes Zirkonoxysubstrat mit einer daran anhaftenden porösen Schicht. Diese Schicht besteht aus etwa 70 Volumprozent metallischer Teilchen und einem darin dispergierten Rest aus stabilisiertem Zirkonoxyd. Die poröse Schicht wird entweder nach dem oben angegebenen Verfahren hergestellt oder durch gleichzeitiges Niederschlagen von Metalloxydteilchen und stabilisierten Zirkonoxydteilchen durch Plasmasprühung.

Einige so hergestellte Vorrichtungen wurden untersucht, um ihre Wirksamkeit in Hochtemperaturbrennstoffelementen festzustellen. Dazu wurde zusätzlich eine Kathode, ein molekulares Sauerstoff enthaltendes Oxydationsmittel und Wasserstoff als Brennstoffgas verwendet. Die Untersuchungsergebnisse sind in der Tabelle I zusammengefasst. Jedes Brennstoffelement wurde einige Tage bei der angegebenen Temperatur in Betrieb gehalten.

Elektrische Leitungen wurden mit beiden Elektroden verbunden und die durch das Brennstoffelement erzeugte Energie wurde einem einfachen Dekadenresistor zugeführt. Jedes Brennstoffelement wurde ⁱⁿ einem Widerstandsofen auf Betriebstemperatur erhitzt. Die Brennstoffelemente 1 und 2 besaßen eine lithidierte Nickeloxyd Kathode, während die Brennstoffelemente 3 und 4 mit Praseodymcobaltkathoden betrieben wurden, wie sie in der US-Patentanmeldung S.N. 645,268 beschrieben sind.

Tabelle I

Brennstoffelement Nr.	Anodenmetall	Temp. °C	Ladungsspannung(V)	Stromdichte (ma/cm ²)
1	Ni	1050°C	0,5	50
2	Ni	1200°C	0,5	260
3	Ni	1100°C	0,5	1100
4	Co	1200°C	0,5	1060

909825/1102

BAD ORIGINAL

PATENTANWÄLTE LICHT, HANSMANN, HERRMANN
8 MÜNCHEN 2 · THERESIENSTRASSE 33

1806803

Dipl.-Ing. MARTIN LICHT

Dr. REINHOLD SCHMIDT

Dipl.-Wirtsch.-Ing. AXEL HANSMANN

Dipl.-Phys. SEBASTIAN HERRMANN

GENERAL ELECTRIC COMPANY

Schenectady 5, N.Y.

River Road 1 / V.St.A.

München, den 2. November 1968

Ihr Zeichen

Unser Zeichen

/Lü

Patentmeldung: Masse mit orientierten Bestandteilen für
eine poröse Brennstoffelementelektrode.

PATENTANSPRÜCHE

1. Masse für eine poröse Elektrode für Elektroden-Elektrolyt-
vorrichtungen, die bei Temperaturen über etwa 600°C betrieben
werden und aus einer ersten Elektrodenschicht und einer zwei-
ten Elektrodenschicht bestehen, die durch eine Schicht stabi-
lisierten Zirkonoxys getrennt sind und an dieser Schicht an-
haften, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Elektrodenschicht
als Hauptbestandteil ein Metallvolumen aus Nickel und Kobalt
besitzt und der Rest im wesentlichen aus stabilisiertem Zirkon-
oxyd besteht, das Metall in der Form gesinterter Teilchen vor-
handen ist, die als eine kontinuierliche Phase angeordnet sind
mit dreidimensionalen Hohlräumen, die sich durch die erste
Elektrodenschicht erstrecken, und das Zirkonoxyd in der ersten
Elektrodenschicht in Form von Teilchen vorhanden ist, die als
eine diskontinuierliche Phase zwischen den Metallteilchen dis-

pergiert sind, wodurch die erste Elektrodenschicht in der Lage ist, einem Zusammenbruch der dreidimensionalen Hohlräume durch ein temperaturabhängiges Sintern Widerstand zu leisten.

2. Masse nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die stabilisierten Zirkonoxydteilchen, die zwischen den Metallteilchen dispergiert sind, kleiner sind als 10 Mikron und die Metallteilchengrösse im Bereich bis zu etwa 45 Mikron liegt.

3. Masse nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass der Hohlraumgehalt, der durch die miteinander verbundenen dreidimensionalen Hohlräume gebildet wird, im Bereich von etwa 5 bis etwa 30 % des Gesamtvolumens der ersten Elektrode liegt.

4. Masse nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass die elektrische Vorrichtung ein Brennstoffelement ist, die erste Elektrode eine Anode und die Metallteilchen aus Nickel bestehen.

5. Masse nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass die erste Elektrodenschicht mittels einer graduierten Abdichtungsbindung an der Schicht aus stabilisiertem Zirkonoxyd anhaftet.

909825/1102

BAD ORIGINAL

- 22 -
Leerseite

U.S. PAGE BLANK (USPTO)

Fig. 1.

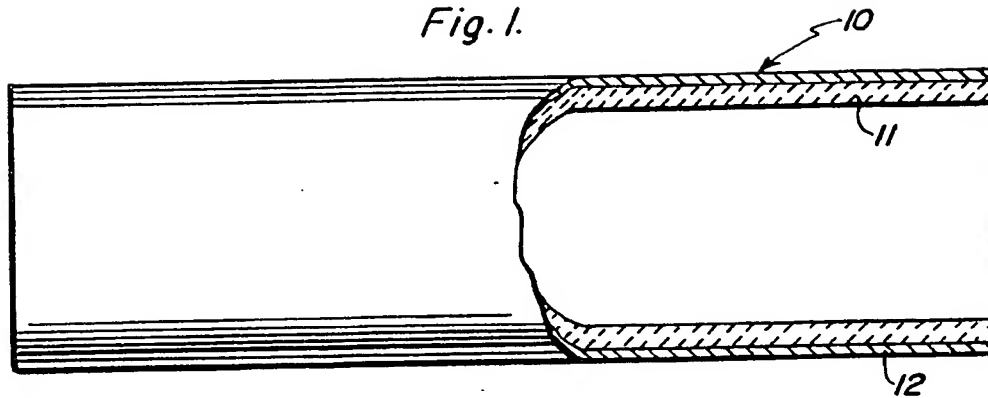


Fig. 2.

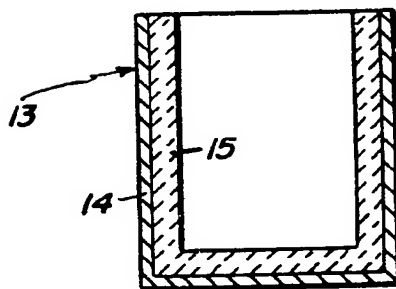


Fig. 3.

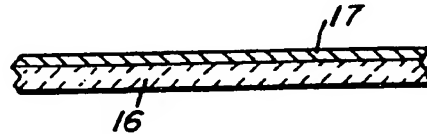


Fig. 5.

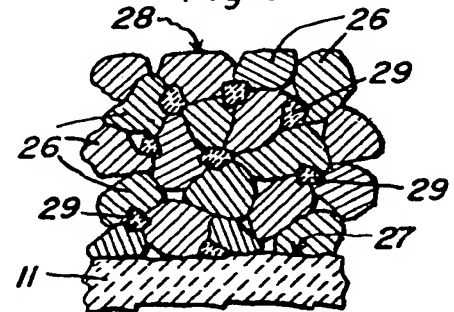
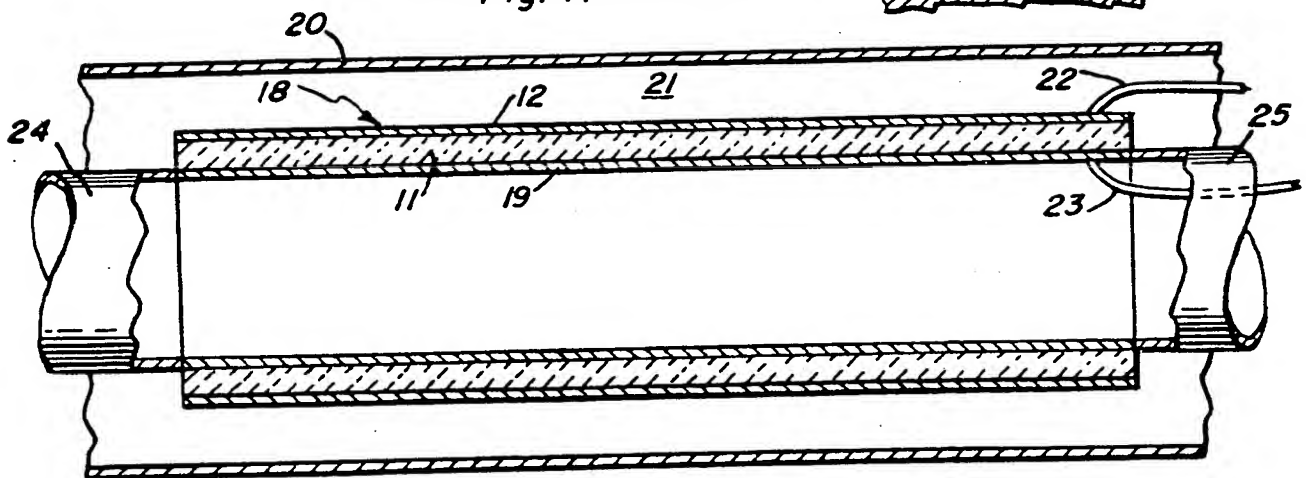


Fig. 4.



909825/1102